



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 39 39 661.4  
22 Anmeldetag: 30. 11. 89  
43 Offenlegungstag: 13. 6. 91

DE 39 39 661 A 1

71 Anmelder:

Wacker-Chemitronic Gesellschaft für  
Elektronik-Grundstoffe mbH, 8263 Burghausen, DE

72 Erfinder:

Prigge, Helene, Dipl.-Chem. Dr., 8044  
Unterschleißheim, DE; Gerlach, Peter, Dipl.-Phys.  
Dr.; Hahn, Peter, Dipl.-Phys. Dr.; Schnegg, Anton,  
Dipl.-Chem. Dr., 8263 Burghausen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Steuerung des Einbaues von Kupfer in Siliciumscheiben beim chemomechanischen Polieren

57 Beim chemomechanischen Polieren von Siliciumscheiben in Gegenwart eines Poliermittels in alkalischem Medium läßt sich der Einbau von Kupfer in die Scheiben dadurch steuern, daß dem Poliermittel Komplexligenanden zugesetzt werden, die das Kupfer in bestimmter Weise koordinieren. Eine Steigerung der Einbauraten kann dabei durch Reagenzien wie z. B. Amine erzielt werden, durch welche das Kupfer in quadratisch planarer Koordination gehalten wird. Hingegen kann die Einbauraten durch Zusatz von das Kupfer in von der quadratisch planaren verschiedener Koordination haltenden Reagenzien reduziert werden. Das Verfahren läßt sich insbesondere zum Polieren von Silicium in mit Kupfer kontaminierter Umgebung und zum Testen von Poliersystemen auf Kontamination mit Kupfer und/oder Aminen verwenden.

E 39 39 661 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Steuerung des Einbaues von Kupfer in Siliciumscheiden beim chemomechanischen Polieren in Gegenwart eines Poliermittels in wäßrigem alkalischem Medium.

Mit zunehmender Integrationsdichte der Bauelemente steigen die Anforderungen an die Qualität der eingesetzten Halbleiterscheiben sowohl hinsichtlich der Scheibengeometrie als auch hinsichtlich der Reinheit. Eine wichtige Forderung besteht darin, die Kontamination der Scheibenoberfläche und des Scheibeninneren mit Metallen möglichst gering zu halten. Dies gilt insbesondere für Verunreinigungen mit Kupfer, da dieses Element häufig sehr unangenehme Wirkungen zeigt und beispielsweise, wenn es in Silicium auftritt, in starkem Maße das Oxidwachstum wie auch die elektrischen Eigenschaften beeinflußt. Dabei wird das Kupfer bereits in Konzentrationen wirksam, die sich mit den herkömmlichen analytischen Methoden wie z. B. der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) oder der Instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) nicht erfassen lassen. Letztlich ist aus diesem Grund eine wirksame Dekontamination nahezu ausgeschlossen, da sich mangels einer genügend empfindlichen analytischen Methode auch der Erfolg oder Mißerfolg von Dekontaminationsmaßnahmen nicht zuverlässig beurteilen läßt. Erfahrungsgemäß besteht die höchste Kontaminationsgefahr bei chemomechanischen Poliervorgängen, bei denen ein alkalisches Poliermittel, welches ein Poliersol, -gel oder feste mechanisch wirksame Polierkomponenten enthält, auf das Poliertuch aufgebracht wird und zur Einwirkung auf eine oder beide Scheibenoberflächen kommt.

Andererseits ist in manchen Fällen wiederum eine starke Kupferaufnahme durch die Scheiben erwünscht, beispielsweise um ein kontaminiertes Poliersystem mit Hilfe von das Kupfer getternden Scheiben zu dekontaminieren oder kupferreiche Siliciumscheiden herzustellen, auf denen sich beispielsweise durch bestimmte Temperaturschritte Kupfersilicidschichten im Oberflächenbereich erzeugen lassen.

Die Aufgabe der Erfindung lag somit darin, ein Verfahren anzugeben, nach dem sich die Aufnahme von Kupfer durch Siliciumscheiden beim Poliervorgang steuern läßt, so daß gezielt beispielsweise zu analytischen Zwecken eine starke, oder z. B. zur Minimierung der Kontamination eine schwache Kupferaufnahme durch die Siliciumscheibe eingestellt werden kann.

Überraschend wurde nun gefunden, daß beim Poliervorgang Kupfer aus wäßrigen Phasen dann besonders gut in Silicium eingebaut wird, wenn es in quadratisch planar koordinierter Form vorliegt. Der Einbau erfolgt unerwartet sogar, obwohl durch das Polieren ständig Material von der Scheibenoberfläche abgetragen wird. Hingegen kann der Kupfereinbau verhindert werden, wenn das Kupfer in der wäßrigen Phase in eine von der quadratisch planaren Koordination verschiedene, wie etwa die tetraedrisch koordinierte Form übergeführt wird.

Gelöst wird daher die Aufgabe durch ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß dem Poliermittel zur Erhöhung der Einbaurate Komplexliganden zugesetzt werden, durch welche das Kupfer in wäßrigem Medium in quadratisch planarer Koordination gehalten wird, während zur Erniedrigung der Einbaurate dem Poliermittel Komplexliganden zugesetzt werden, durch

welche das Kupfer in wäßrigem Medium in von der quadratisch planaren verschiedener Koordination gehalten wird.

Unter quadratisch planarer Koordination sind dabei solche Anordnungen zu verstehen, bei denen das Kupfer als Zentralatom von vier im wesentlichen in einer Ebene liegenden Liganden umgeben ist. Einen Grenzfall stellen solche Kupferkomplexe dar, bei denen zusätzlich zu den das Kupfer-Zentralatom quadratisch planar koordinierenden Liganden jeweils über und unter der Quadratfläche ein weiterer, in der Regel von diesen verschiedener Ligand wie etwa ein Lösungsmittelmolekül (z. B. Wasser) sich, wenn auch nur schwach gebunden, in der Koordinationssphäre des Kupfers befindet. Derartige Anordnungen können auch als tetragonal-bipyramidal oder stark verzerrte Oktaeder beschrieben werden; sie sollen im folgenden jedoch aus Gründen der Einfachheit als von dem Begriff "quadratisch planar" mit umfaßt betrachtet werden.

Komplexbildende Reagenzien, durch welche das Kupfer in quadratisch planarer Koordination gehalten wird, sind bekannt und können beispielsweise Lehr- oder Handbüchern für Anorganische Chemie (z. B. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band Cu, Teil B, Lieferung 4 (1966), Verlag Chemie, Weinheim, oder Cotton-Wilkinson, Inorganic Chemistry, Interscience Publishers (John Wiley & Sons), 1962) entnommen werden. In erster Linie kommen dafür als Lewis-Basen wirksame Stickstoffverbindungen, insbesondere Amine in Frage, und zwar zweckmäßig solche, deren Löslichkeit in wäßrigem alkalischem Medium zumindest so hoch ist, daß die minimal erforderliche Konzentration zur Einwirkung auf das vorliegende Kupfer jeweils vorhanden ist. Beispiele für geeignete Amine sind neben Ammoniak auch primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische Amine wie Methyl-, Dimethyl- oder Trimethylamin sowie die entsprechenden Ethyl-, Propyl oder Butylverbindungen, aber auch zwei oder mehrere Stickstoffatome im Molekül enthaltende Amine wie z. B. Ethylendiamin, wobei natürlich stets auf eine ausreichende Löslichkeit im wäßrigen Poliermedium zu achten ist. Dies gilt auch für die gleichermaßen geeigneten aromatisch substituierten Amine wie Anilin, Toluidin, Xylidin, Diphenylamin oder Phenylendiamine, oder auch aliphatische oder aromatische Heterocyklen mit Stickstoff als Heteroatom, wie etwa fünf- oder sechsgliedrige Ringe als Grundstruktur enthaltende Verbindungen wie Pyrrolidin, Pyrolin, Pyrrol, Prolin oder Piperidin, sowie Pyridin und Chinolinderivate. Gegebenenfalls können auch Mischungen eingesetzt werden. Bewährt haben sich Aminanteile von bis zu etwa 25 Vol.-%, insbesondere bis zu etwa 10 Vol.-%, jeweils bezogen auf die in der Zeiteinheit zugegebene Poliermittelmenge.

Auch die komplexbildenden Reagenzien, durch welche Kupfer in von der quadratisch planaren verschiedener, insbesondere tetraedrischer Koordination gehalten wird, sind bekannt und können beispielsweise der oben genannten Literatur entnommen werden. Bevorzugt werden in diesem Fall Alkohole verwendet, wie etwa einwertige aliphatische, ggf. verzweigte Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol. Auch zwei- oder mehrwertige Alkohole sowie Hydroxycarbonsäuren können eingesetzt werden. Beispiele für geeignete, Kupfer tetraedrisch koordinierende Di-, Tri- oder Polyole sind Ethylenglykol, 1,2-Propan-diol, 1,2- oder 2,3-Butandiol, oder auch aromatische Diole wie z. B. o-Hydrochinon. Geeignete Hydroxycarbonsäuren

sind insbesondere Weinsäure, aber auch Milch- oder Citronensäure. Die entstehenden Kupferkomplexe können neutral oder positiv bzw. negativ geladen sein. In jedem Fall gilt, daß die Löslichkeit der jeweils ausgewählten Verbindung in wäßrigem alkalischen Medium zumindest so groß sein sollte, daß die erforderliche Konzentration zur Einwirkung auf das vorliegende Kupfer vorhanden ist. Der Einsatz von Mischungen, die gegebenenfalls besser löslich sind als die Einzelkomponenten, ist nicht ausgeschlossen. Allgemein haben sich Anteile dieser Reagenzien, jeweils bezogen auf die in der Zeiteinheit zugegebene Poliermittelmenge, von bis zu etwa 10 Vol.-% als ausreichend erwiesen.

Der Zusatz der jeweils ausgewählten die Einbaurate des Kupfers erhöhenden oder erniedrigenden Reagenzien kann beispielsweise durch Beimischung zu dem Poliermittel erfolgen, bevor oder während es in einem Reservoir vorgelegt wird. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Beimischung im Zuleitungssystem vorzunehmen, in dem das Poliermittel zum Einsatzort auf dem Polierteller gefördert wird. Grundsätzlich ist auch eine Beimischung unmittelbar auf dem Polierteller nicht ausgeschlossen.

Allgemein hat es sich bewährt, bereits in der Anfangsphase, zweckmäßig von Beginn des Poliervorganges an, die Gegenwart von Kupfer in von der quadratisch planaren Koordination abweichender, insbesondere tetraedrischer Koordination haltenden Reagenzien sicherzustellen, wenn das Verfahren in einer auf den geringen Einbau von Kupfer abzielenden Variante durchgeführt wird. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn für die Herstellung elektronischer Bauelemente vorgesehene Siliciumscheiben in einer mit Kupfer kontaminierten Umgebung poliert werden, z. B. wenn die Polierflüssigkeiten in Kupfer- oder Messingleitungen gefördert werden. Bei auf starken Kupfereinbau abzielenden Verfahrensvarianten sind jedoch auch Ausführungsformen denkbar, bei denen anstelle einer Zufuhr von Beginn des Polierens an erst in späteren Phasen des Poliervorganges oder in Teilschritten die Kupfer in quadratisch planarer Koordination haltenden Reagenzien zugesetzt werden.

Der Poliervorgang kann z. B. in Bezug auf Verfahrensparameter wie Drehzahl, Polierdruck, Poliertemperatur, Poliertuch, und Zeitdauer in der beim chemomechanischen Polieren von Siliciumscheiben üblichen Art und Weise durchgeführt werden und erfordert keine zusätzlichen Maßnahmen. Beispielsweise können als Poliermittel die üblichen alkalischen wäßrigen Mischungen eingesetzt werden. Diese enthalten in der Regel als mechanisch abtragend wirkende Komponente bevorzugt ein Kieselsäuresol oder -gel, oder bisweilen feste, z. B. silicatische Polierkomponenten, und sind mit in wäßrigem Medium alkalisch reagierenden Verbindungen wie Alkalihydroxiden, insbesondere Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder alkalisch reagierenden Salzen, wie z. B. den Carbonaten der Alkalimetalle, beispielsweise Natrium- oder Kaliumcarbonat, als chemisch wirksamer Komponente alkalisch gestellt.

Andere mögliche Poliermittelzusammensetzungen sind beispielsweise in dem Artikel von E. Mendel, "Polishing of Silicon", erschienen in Solid State Technology, August 1967, S. 27 - 39 beschrieben, wie etwa Diamant, Aluminiumoxid oder Ceroxid enthaltende Poliermischungen.

Das Verfahren kann bei der Einseiten-, der Zweiseiten- und auch der sogenannten "Template"-Politur gleichermaßen gut eingesetzt werden, wie auch bei Teil-

schritten der Polierprozesse, z. B. bei solchen, die auf einen hohen Abtrag oder auf die Entfernung der als Schleier bezeichneten Oberflächeneintrübungen abgestellt sind. Das Polieren von Siliciumscheiben ist ohnehin grundsätzlich dem Fachmann bekannt und bedarf daher keiner eingehenderen Erläuterung; beispielhaft wird auf die Artikel von E. Mendel et al. in IBM Tech. Rep. 2 22 341, 2 22 342 und 2 22 343 (jeweils April 1980) und die dort zitierte Literatur verwiesen, wo der Polierprozeß eingehend beschrieben ist.

Mit Hilfe dieses Verfahrens gelingt es wirkungsvoll, bei Polierprozessen den in den meisten Fällen unerwünschten Einbau von Kupfer in die polierten Siliciumscheiben zu unterbinden, indem in der genannten Weise dem Poliermittel Kupfer in von der quadratisch planaren Koordination abweichender, insbesondere tetraedrischer Koordination haltende Reagenzien zugesetzt werden. Andererseits kann, was bisweilen erforderlich ist, der Einbau von Kupfer wirksam unterstützt werden, indem dem Poliermittel Kupfer in quadratisch planarer Koordination haltende Reagenzien zugesetzt werden.

Das Verfahren kann beispielsweise ausgezeichnet zur Ermittlung der Kontamination von Poliersystemen mit Kupfer verwendet werden. Zu diesem Zweck wird mindestens eine Siliciumscheibe bekannten spezifischen Widerstandes einem Polierprozeß unterworfen, wobei dem Poliermittel Kupfer in wäßriger Phase in quadratisch planarer Koordination haltende Komplexligenanden, bevorzugt Amine wie Mono-, Di- oder Trimethylamin, Ethylamin, Pyrrolidin, Anilin, Pyridin oder Ammoniak zugesetzt werden. Nach der Politur wird erneut der spezifische Widerstand der Scheibe gemessen, beispielsweise mit der Vier-Spitzen-Methode. Ist in dem System Kupfer vorhanden, so tritt bei p-dotiertem Silicium eine deutliche Erhöhung des spezifischen Widerstandes ein. Bei n-dotiertem Silicium kann unter diesen Bedingungen eine - jedoch schwächer ausgeprägte - Erniedrigung des spezifischen Widerstandes beobachtet werden. Bevorzugt wird bei dieser analytisch ausgerichteten Verfahrensvariante daher p-dotiertes Silicium eingesetzt, da es den empfindlicheren Indikator für Kupfer darstellt. Eine weitere Erhöhung der Empfindlichkeit kann dadurch erzielt werden, daß dem Kontaminationsniveau entsprechend Silicium mit höherem oder niedrigerem spezifischem Widerstand eingesetzt wird. Beispielsweise wurden bei der Prüfung niedrig kontaminierter Systeme mit Vorteil Bordotierte Siliciumscheiben mit einem spezifischen Widerstand im Bereich von 100 bis 1000  $\Omega\text{cm}$  eingesetzt, bei hoch kontaminierten Systemen jedoch solche mit spezifischem Widerstand bis etwa 10  $\Omega\text{cm}$ . Bevorzugt wird das Silicium in der (111)-Orientierung eingesetzt, die sich der Kupferaufnahme unter den gewählten Bedingungen als am leichtesten zugänglich erwiesen hat.

In analoger Weise kann die Erfindung zur Ermittlung der Gegenwart von Amin im Poliersystem verwendet werden. Anstelle des bei der Ermittlung der Kupferkontamination vorgenommenen Zusatzes insbesondere von Amin wird im vorliegenden Fall dem Poliersystem Kupfer zugegeben. Dafür eignen sich insbesondere wäßrige Lösungen, die Kupfer im zweiwertigen Zustand enthalten, wie etwa Acetat-, Sulfat- oder Nitratlösungen. Die erforderlichen Konzentrationen sind gering und liegen bevorzugt im Bereich von etwa 1 bis 1000 Gew.-ppm. Wie bei der vorstehenden Verwendung beschrieben, kann aus der im Verlauf des Poliervorganges eintretenden Änderung des spezifischen Widerstandes der mindestens einen polierten Siliciumscheibe bekannten spe-

zifischen Widerstandes auf die Gegenwart und meist auch den Anteil von Amin, das beispielsweise als Stabilisator dem Poliermittel zugesetzt sein kann, im Poliersystem geschlossen werden. Die den Einbau von Kupfer in die Siliciumscheiben fördernde Wirkung des Amins kann dann durch Zusatz von das Kupfer in von der quadratisch planaren unterschiedlicher, insbesondere tetraedrischer Koordination haltender Reagenzien eingedämmt oder gestoppt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich weiterhin zum Gettern von Kupfer aus kontaminierten Poliersystemen verwenden. Zu diesem Zweck wird vorteilhaft ein- oder mehrmals jeweils mindestens eine, günstig einen hohen Dotierstoffgehalt aufweisende, Siliciumscheibe poliert, wobei dem Poliermittel Kupfer in quadratisch planarer Koordination haltende Reagenzien, wie insbesondere die bereits bei der Verwendung des Verfahrens zur Ermittlung der Kupferkontamination genannten Amine zugegeben werden. Bevorzugt werden Scheiben mit einem spezifischen Widerstand von 0.1 bis 0.01  $\Omega\text{cm}$  eingesetzt, wobei vorteilhaft auf Bor-dotiertes Material zurückgegriffen wird. Auf diese Weise kann das kontaminierende Kupfer während des Polierprozesses von den Getterscheiben gleichsam aufgesaugt werden, so daß danach erneut ein weitgehend dekontaminiertes, kupferarmes oder nahezu kupferfreies Poliersystem zur Verfügung steht.

Durch Polieren in Gegenwart von gelöstem, in quadratisch planarer Koordination gehaltenem Kupfer lassen sich in einer weiteren möglichen Anwendung der Erfindung aus kupferfreien oder kupferarmen Siliciumscheiben kupferhaltige bzw. kupferreiche Scheiben herstellen. Dies kann beispielsweise durch Zugabe von aminhaltigen wäßrigen Lösungen von Kupferverbindungen wie Kupfersulfat, Kupfernitrat oder Kupferacetat zur Poliermittellösung während des Poliervorganges geschehen. Durch die Zeitdauer des Polierens kann dabei der letztlich in das Silicium eingebaute Kupferanteil beeinflußt werden. Gewöhnlich lassen sich durch den Kupfereinbau beim Polieren Anteile bis zu etwa  $1 \cdot 10^{19}$  Atomen  $\text{Cu}/\text{cm}^3$  Si erreichen. Die erhaltenen kupferreichen Siliciumscheiben können beispielsweise zur Herstellung von an der Oberfläche mit Kupfersilicid überzogenen Siliciumscheiben eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es damit, bei der Politur von Siliciumscheiben gezielt den Einbau von Kupfer zu beeinflussen, und zwar sowohl in Richtung auf eine Minimierung des letztlich von der Scheibe aufgenommenen Kupferanteils, als auch auf eine Steigerung desselben. Ein besonderer Vorteil liegt darin, daß das Verfahren die Kontrolle und die Dekontamination von mit Kupfer oder den Kupfereinbau fördernden Verbindungen kontaminierten Poliersystemen ermöglicht sowie es gestattet, in solchen Systemen trotz der Kontamination mit Hilfe der den Kupfereinbau verhindernden Verfahrensvariante zu polierten Siliciumscheiben zu gelangen, deren Kupferanteil einen vorgegebenen Grenzwert nicht überschreitet.

Nachstehend wird das Verfahren an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

#### Beispiel 1

In einer handelsüblichen Anordnung zur Einzelpolitur von Siliciumscheiben wurde nacheinander je eine Scheibe aus tiegelgezogenem Silicium (Durchmesser ca. 10 cm, Bor-Dotierung, spez. Widerstand ca. 12  $\Omega\text{cm}$ , (111)-Orientierung) einem Poliervorgang unterworfen.

Bei der ersten Polierfahrt wurde dem jeweils zugeführten, Kieselsäuresol als mechanisch wirksame Komponente enthaltenden und mit Ammoniak auf einen pH-Wert von ca. 12.3 alkalisch gestellten Poliermittel vor dem Austritt auf den Polierteller eine wäßrige Nickelsulfatlösung zugesetzt, so daß der Nickelanteil an der gesamten Flüssigkeit ca. 1 mg/l betrug.

Beim Polieren der zweiten Scheibe, die die gleiche Spezifikation wie die erste aufwies, wurde anstelle der Nickellösung eine Eisensulfatlösung zugesetzt, wobei der Eisenanteil an der gesamten Flüssigkeit ebenfalls ca. 1 mg/l betrug.

In der dritten Polierfahrt wurde schließlich eine Scheibe der gleichen Spezifikation poliert, wobei durch Zusatz von Kupfersulfatlösung das Poliermittel auf einen Kupferanteil von ca. 1 mg/l eingestellt worden war.

Jeder Poliervorgang wurde für ca. 30 Minuten bei einer Temperatur von ca. 25°C und einem Druck von ca. 0.1 bar spezifisch durchgeführt. Anschließend wurde bei jeder Scheibe erneut mit Hilfe der Vierspitzen-Methode der spezifische Widerstand gemessen. Während bei den in Gegenwart von Eisen- oder Nickelionen polierten Scheiben keine Änderung festgestellt werden konnte, war bei der in Gegenwart von Kupferionen polierten Siliciumscheibe der spezifische Widerstand auf ca. 2064  $\Omega\text{cm}$  angestiegen. Dies bedeutete gleichzeitig eine Kompensation des gesamten Borgehaltes in der Höhe von  $10^{15}$  Atomen  $\text{B}/\text{cm}^3$  Si.

#### Beispiel 2

In der auch in Beispiel 1 verwendeten Anordnung wurden in einer weiteren Reihe von Polierfahrten tiegelgezogene Siliciumscheiben (Durchmesser ca. 10 cm, spez. Widerstand ca. 10.9  $\Omega\text{cm}$ , Bor-Dotierung, (111)-Orientierung) poliert. Als Poliermittel kam eine ein Kieselsäuresol enthaltende, mit Ammoniak alkalisch gestellte wäßrige Lösung zum Einsatz, der ca. 1 Gew.-ppm  $\text{Cu}^{2+}$  zugefügt war. Die Poliertemperatur betrug ca. 25°C, der Druck ca. 0.1 bar spezifisch, und der pH-Wert des Poliermittels ca. 12.3.

Bei der ersten Polierfahrt wurde dem Poliermittel als Kupfer in von der quadratisch planaren verschiedener Koordination haltender Komplexligand Ethylenglykol zugesetzt, und zwar in einer Konzentration von ca. 2 Mol/l und von Beginn des Poliervorganges an. Nach ca. 30 Minuten wurde die Scheibe entnommen und der spezifische Widerstand gemessen. Es konnte keine Änderung festgestellt werden.

Danach wurde eine weitere Scheibe unter den selben Bedingungen für 2 Stunden poliert. Auch hier ergab sich keine Änderung des spezifischen Widerstandes.

Bei weiteren, jeweils 30-minütigen bzw. 2-stündigen Polierfahrten wurden in analoger Weise zwei Siliciumscheiben der gleichen Spezifikation poliert, wobei dem Poliermittel anstelle von Ethylenglykol Weinsäure, und zwar ebenfalls in einer Konzentration von 2 Mol/l und von Beginn des Poliervorganges an, zugesetzt wurde. Auch hier konnte bei keiner Scheibe eine Änderung des spezifischen Widerstandes festgestellt werden.

Zur Kontrolle wurde anschließend unter ansonsten gleichen Bedingungen eine weitere Siliciumscheibe der selben Spezifikation ohne Zusatz von Kupfer in von der quadratisch planaren unterschiedlicher Koordination haltenden Komplexliganden, sondern nur in Gegenwart von Kupfer und Ammoniak poliert. In diesem Fall lag das Kupfer also in quadratisch planarer Koordination vor. Bereits nach 30 Minuten Polierzeit war bei der so

polierten Scheibe der spezifische Widerstand auf ca. 2000  $\Omega\text{cm}$  angestiegen.

In einem weiteren Kontrollversuch wurde eine Siliciumscheibe in einem kupfer- und ammoniakfreien System poliert. Das Poliermittel war mit Natronlauge auf einen pH-Wert von ca. 12,3 eingestellt und enthielt ebenfalls ein Kieselsäuresol als mechanisch wirksame Poliermittelkomponente. Temperatur und Druck entsprachen den Werten der vorherigen Versuche. Nach zwei Stunden wurde auch bei dieser Scheibe der spezifische Widerstand gemessen. Er hatte sich im Verlauf des Poliervorganges von einem Anfangswert von ca. 9,3  $\Omega\text{cm}$  auf ca. 9,9  $\Omega\text{cm}$  erhöht.

oder mehrmals jeweils mindestens eine einen hohen Dotierstoffgehalt aufweisende, p-dotierte Siliciumscheibe unter Zugabe von Amin poliert und dadurch die Kupferkontamination des Poliersystems verringert wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß beim Polierprozeß zugleich Kupfer und Amin zugegeben und bei Erreichen eines gewünschten Kupfergehaltes die Siliciumscheiben entnommen werden.

#### Patentansprüche

15

1. Verfahren zur Steuerung des Einbaues von Kupfer in Siliciumscheiben beim chemomechanischen Polieren in Gegenwart eines Poliermittels in wäßrigem alkalischem Medium, dadurch gekennzeichnet, daß dem Poliermittel zur Erhöhung der Einbaurrate Komplexligenanden zugesetzt werden, durch welche das Kupfer in wäßrigem Medium in quadratisch planarer Koordination gehalten wird, während zur Erniedrigung der Einbaurrate dem Poliermittel Komplexligenanden zugesetzt werden, durch welche das Kupfer in wäßrigem Medium in von der quadratisch planaren verschiedener, insbesondere tetraedrischer Koordination gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als das Kupfer in wäßriger Lösung in quadratisch planarer Koordination haltende Komplexligenanden als Lewis-Basen wirksame Stickstoffverbindungen, insbesondere Amine eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine aus der Gruppe Ammoniak, Mono-, Di-, Trimethyl- oder -ethylamin, Pyrrolidin, Anilin, Pyridin, Ethylendiamin ausgewählt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als das Kupfer in wäßriger Lösung in von der quadratisch planaren verschiedener, insbesondere tetraedrischer Koordination haltende Reagenzien ein- oder mehrwertige Alkohole oder Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole oder Hydroxycarbonsäuren aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, 1,2-Propan-diol, 1,2- oder 2,3-Butan-diol, o-Hydrochinon, Wein-, Milch- oder Citronensäure ausgewählt werden.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz der Reagenzien von Beginn des Poliervorganges an erfolgt.
7. Verwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6 zum chemomechanischen Polieren von Siliciumscheiben in mit Kupfer kontaminierter Umgebung.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine p-dotierte Siliciumscheibe bekannten spezifischen Widerstands unter Aminzugabe poliert wird und aus der Änderung des spezifischen Widerstandes die Kupferkontamination des Poliersystems mit Kupfer ermittelt wird.
9. Verfahren nach einem der mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein-

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65